

公開特許公報

昭52—114266

⑤Int. Cl.²
H 01 L 21/324

識別記号

⑥日本分類
99(5) A 04庁内整理番号
6521—57

④公開 昭和52年(1977)9月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④絶縁体保護膜を用いた砒化ガリウム単結晶基
体の熱処理方法

②特 願 昭51—30849

②出 願 昭51(1976)3月23日

⑦発 明 者 久代行俊

東京都目黒区中目黒2—1—23

国際電信電話株式会社研究所内

同

清宮照司

東京都目黒区中目黒2—1—23

国際電信電話株式会社研究所内

⑦発 明 者 新堀理

東京都目黒区中目黒2—1—23

国際電信電話株式会社研究所内

同

小林俊彦

東京都目黒区中目黒2—1—23

国際電信電話株式会社研究所内

⑦出 願 人

国際電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番
2号

⑦代 理 人

弁理士 白水常雄

外2名

明 細 書

1. 発明の名称

絶縁体保護膜を用いた砒化ガリウム単結晶基
体の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

含有するドナー不純物濃度が 1×10^{17} atoms/cm³である融液成長砒化ガリウム単結晶上に化学気相被着法により酸素組成比が化学量論比より小さい B_{10} 系絶縁体薄膜を保護膜として被着せしめる工程と、前記保護膜が被着された砒化ガリウム単結晶を約750℃から900℃の温度範囲内で短時間熱処理する工程を含む絶縁体保護膜を用いた砒化ガリウム単結晶基体の熱処理方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明はトランジスタやGunn効果素子等の電子装置の基体として用いられる融液成長砒化ガリウム単結晶の熱処理方法に関するものである。

融液成長法により製作された砒化ガリウム(GaAs)単結晶は、GaAsの融点(1238℃)におけるGaAsの組成が化学量論的な組成すなわち化学量論比からずれていること、および高温でGaが結晶成長用ボートの石英と反応することの二つの理由により、多くの格子空孔等結晶欠陥と B_1 等の不純物等を含むことが知られている。実際に、融液成長GaAsは800℃前後の低温で成長する溶液成長あるいは気相成長法によるいわゆるエピタキシャル成長GaAs結晶に比べて、結晶性の良さの目安となるフォトルミネセンスの発光強度が約1/20程度の弱さである。さらに、融液成長結晶中に含まれる結晶欠陥や混入不純物が電子に対するトラップ(捕獲中心)として作用し、製作した素子の特性に悪影響を及ぼすため、素子の活性領域には専らエピタキシャル成長結晶が用いられている。

融液成長GaAs結晶を熱処理することにより、結晶性を改良するという試みは従来から行われており、(1)酸素圧を加えた下での熱処理方法と、(2) B_{10} 、 B_1 、 N 等化学量論比をもつ絶縁体を保護

膜として用いた熱処理方法とが知られている。しかしながらこれ等の方法では以下に述べる理由により、熱処理中に GaAs 結晶の組成変化を防ぐことが困難で、逆に熱処理により新たな結晶欠陥を生成することが知られている。

すなわち、GaAs 結晶は 7000 以上では As の分圧が Ga の分圧よりも 1 桁以上大きくなるため As の分解蒸発が生じるので、これを防ぐため熱処理結晶の周囲を GaAs の平衡酸素圧に保つ必要がある。外部より酸素圧を加える(1)の方法では、外部酸素圧を正しく平衡圧に保つことは実際には困難で、外部酸素圧が少しでも高いと Ga 空孔がまた低い場合には As 空孔が生じ GaAs 結晶の特性が劣化する。また熱処理結晶周囲を絶縁体薄膜で包み、結晶表面層の As 原子自身の圧力で分解蒸発を防ぐ(2)の方法は、 SiO_2 膜を用いた場合には Ga 原子が酸素と強い親和性をもつため GaAs 結晶中の Ga が SiO_2 膜中に拡散し、また結晶表面には Ga_2O_3 が形成され結晶の組成変化が生じる。また、絶縁保護膜として Si_3N_4 を用いると、 Si_3N_4

- 3 -

ば、融液成長 GaAs 単結晶中に $1 \times 10^{17} \text{atom/cm}^3$ 以上のドナー不純物が含まれていると熱処理によりドナー不純物が近接する格子空孔欠陥と結合して安定な複合欠陥を生じるため、有効な熱処理効果を生じるには結晶中に含まれるドナー不純物濃度に制限があること、および絶縁膜と GaAs 結晶表面の反応を防止するため、熱処理温度、時間にも制限があり、最適条件下で熱処理を行えば熱処理後の結晶性はエピタキシャル結晶と同等になることがわかった。

以下本発明の詳細を実施例により説明する。

オ 1 図は本発明の実施例で用いた SiO_2 膜製作のための C.V.D 装置を示したものであり、1 は SiH_4 ガス導入管、2 は N_2 ガス導入管、3 は O_2 ガス導入管、4 は石英反応管、5 はガス排気口、6 は高周波コイル、7 は石英製基体支持棒、8 は高純度炭素製基体保持棒、9 は GaAs 結晶基体である。 N_2 ガス導入管 2 より N_2 ガスを導入し、反応管 4 の内部を窒素雰囲気に変換した後、高周波電力を高周波コイル 6 に印加し、基体 9 の温度

- 5 -

(の絶縁膜層が GaAs) 特開 昭 52-114266 (2) のそれより $1/2$ 以下であるため、800-900°C の高温では Si_3N_4 膜の破損を防ぐことが困難である。以上の理由により従来の(1)(2)の方法による熱処理は融液成長 GaAs 結晶の結晶性改善のためには実用的ではない。

本発明の目的は上記した従来の方法の欠点をなくし、GaAs の結晶組成比の変化を生じることなく融液成長結晶の結晶性を改良することのできる絶縁体保護膜を用いた酸化ガリウム単結晶基体の熱処理方法を提供することにある。

本発明は、融液成長 GaAs 単結晶熱処理において、結晶中に含まれるドナー不純物濃度が $1 \times 10^{17} \text{atom/cm}^3$ 以下であるような結晶基体を、C.V.D 法(化学気相被着法)により製作した絶縁体薄膜で SiO_2 膜の場合その酸素組成比が化学量論比より小さいような SiO_2 系絶縁体薄膜を保護膜として用いて、これを約 7500 から 9000 の温度範囲内で短時間熱処理することとを特徴としている。

すなわち、発明者等の種々の検討の結果によれ

- 4 -

が所定の反応温度になるように調節する。基体の高周波加熱は従来法の抵抗加熱板を用いた方法より、基体の温度の均一性がよいこと、および加熱板からの汚染がないことの理由で用いられた。基体 9 が設定温度に達した後 SiO_2 膜の原料ガスである窒素 N_2 と SiH_4 、および酸素ガス O_2 を、設定反応温度で Si 過剰の SiO_2 膜形成に必要な流量に保つて導入口 1, 2, 3 より導入し、基体上に SiO_2 膜の形成を行う。所定の膜厚の SiO_2 膜付着後基体 9 の裏面を逆にし裏面にも同様の SiO_2 膜付着を行う。

以下本発明の一例として基体温度 430-440°C SiH_4 (N_2 中 2 体積) 流量 500 cc/分、 O_2 流量 4500 cc/分の各条件で形成した厚さ 3000 Å の SiO_2 膜を保護膜として用いた熱処理の実施例を示す。オ 2 図はこの条件で形成した Si 過剰 SiO_2 膜の赤外吸収スペクトル特性曲線 10 と高周波スパッタ法により製作した化学量論比をもつ SiO_2 膜の赤外吸収スペクトル特性曲線 11 とを比較したものである。波長 9.4 μ および 12.6 μ 近傍の

- 6 -

吸収ピークは Si-O 伸縮振動による吸収帯を示すものであるが、上記条件で製作した C.V.D. 法による SiO_2 膜は、点線 10 で示すようにこの外に 11.4μ の吸収帯が強度が弱いながらも明かに認められる。この 11.4μ の吸収帯は $\text{SiO}_2:\text{Si}=3:1$ の比で存在する分子結合に原因することが知られており、この SiO_2 膜が化学量論比より Si 過剰にして酸素不足であることを示している。しかし、化学量論的組成をもつ高純度石英 (SiO_2) をスパッタリングをして得られた膜の吸収スペクトルには実線 11 で示すようにこの 11.4μ のピークは全く認められない。このような SiO_2 膜は上記条件の外でも、基板温度を低くすればするほど、また O_2 流量に対する SiH_4 流量を多くすればするほど Si の過剰が顕著になるが、基板温度の低下は膜の密性の劣化をまねき、また Si の著るしい過剰は保護膜の強度の低下と熱処理時に Si の GaAs の結晶への拡散汚染をまねく。したがって、熱処理保護膜として最適な条件は高温熱処理の保護膜として充分な密性と強度をもち、 Si の拡散が生

- 7 -

側の発光が増大するため、バンド端発光の強度は増大しなくなり、結晶 12 に比べドナー不純物濃度の多い結晶 13 では熱処理による結晶性改良効果は低くなることがわかる。また才 2 図の例で示した化学量論比をもつ SiO_2 膜を用いて結晶 12 を熱処理した場合には 700°C 以上で発光強度が熱処理前より極度に弱くなり、この場合には電子回折法により GaAs 表面に Ga_2O_3 が形成されていることがわかった。さらにこのような Si 過剰 SiO_2 膜による熱処理効果は発光強度の増大のみならず、融液成長 GaAs 中に含まれている電子トラップを消滅させる効果もあることがわかった。例えば結晶 12 には熱処理前には $1\mu\text{m}^2$ 当たり $1 \times 10^{14} \sim 1.5 \times 10^{14}$ 個の電子トラップが含まれていたが、 750°C 乃至 800°C 以上の熱処理により $1\mu\text{m}^2$ 当たり 1×10^{15} 個の検出限界以下に減少し、ほぼ消滅していることが確認された。

以上説明の熱処理効果は 800°C 以上の温度で 5 分以上熱処理することにより顕著であるが、 900°C 以上の温度では保護膜の破壊が生じ易く、また

- 9 -

じかい程度の Si 過剰 SiO_2 膜を生成することであり、発明者の実験では膜生成温度 550°C 以上、 N_2 流量 $4000 \sim 5000\text{cc/分}$ 、 SiH_4 流量 400cc/分 以上で O_2 流量 100cc/分 以下であつた。膜厚は 2000\AA 以下では膜のピンホールの存在により密性と強度の低下が生じ、 5000\AA 以上では熱膨張による膜の破れが認められたので $2500 \sim 4000\text{\AA}$ が適当である。

才 3 図に最初に記した条件で形成した SiO_2 膜を保護膜として用いてドナー濃度が $5 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ の GaAs 結晶 12 と $1.1 \times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ の GaAs 結晶 13 を $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で 5 分間熱処理した場合の結晶性の良さの指標となる 77°K フォトルミネセンスのバンドギャップ端発光強度の増大度を示す。熱処理により、結晶 12 では発光強度が 750°C の熱処理では約 4 倍に増加し、又 800°C 以上の熱処理では熱処理前の $10 \sim 20$ 倍に達し、エピタキシャル結晶の発光強度と同程度となる。しかし、結晶 13 ではドナー不純物-空孔欠陥対の複合欠陥の形成によりバンド端発光より長波長

- 8 -

30 分以上の長時間の熱処理では Si の拡散と膜の破壊が生じやすく実用的でない。最適な条件は $800 \sim 900^\circ\text{C}$ $5 \text{分} \sim 20 \text{分}$ であつた。

以上詳細に説明のように、本発明の簡単な熱処理により融液成長酸化ガリウム単結晶の結晶性がエピタキシャル成長酸化ガリウム単結晶の結晶性と同等程度まで改善されるので、実用的効果は極めて大きい。

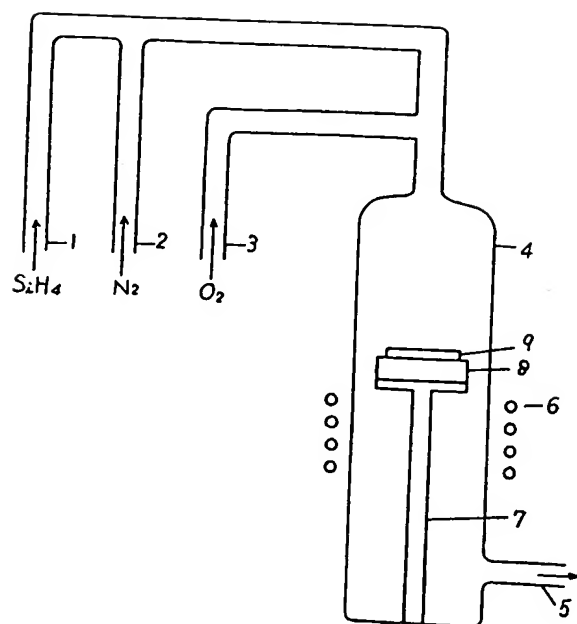
4. 図面の簡単な説明

才 1 図は本発明の実施のために用いる SiO_2 膜生成装置の構造例を示す断面略図、才 2 図は本発明の効果を説明するための SiO_2 膜の赤外線吸収スペクトル図、才 3 図は融液成長酸化ガリウム結晶の 77°K バンド端発光強度と本発明による熱処理の温度との関係を示す特性曲線図である。

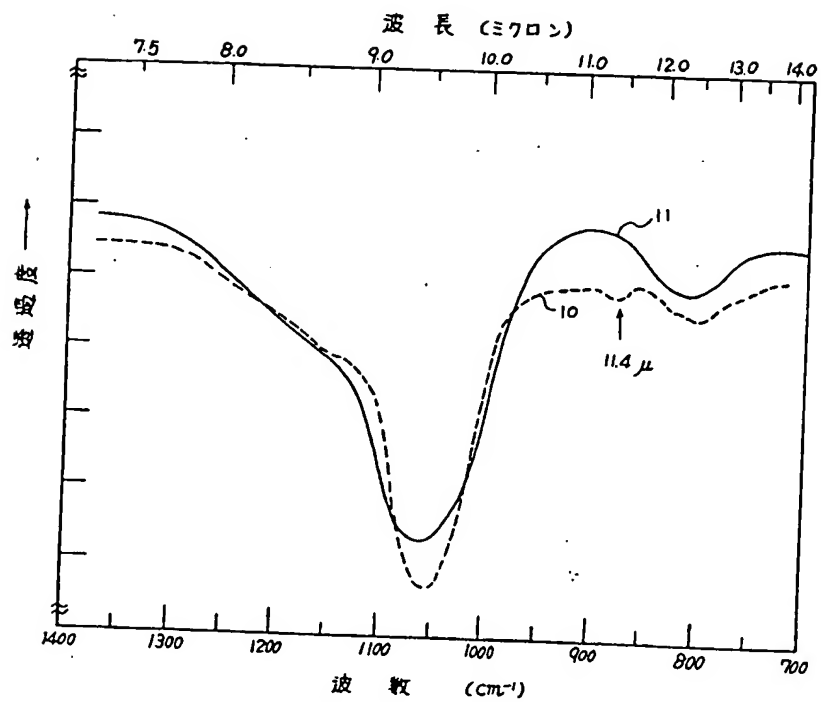
1... SiH_4 ガス導入口、2... N_2 ガス導入口、3... O_2 ガス導入口、4... 石英反応管、5... ガス排気口、6... 高周波コイル、7... 石英製基体支持棒、8... 高純度炭素製基体保持棒、9... GaAs 結晶基体。

- 10 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

